

## 10. Termodynamické zmeny v sústave s fázovou premenou

### Príklad 10.1

V zásobníku je pri teplote  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a tlaku  $101,325\text{ kPa}$   $1\text{ kmol}$  ideálneho plynu.

- Vypočítajte:
- konečnú teplotu a tlak,
  - prácu, ktorú vykoná plyn,
  - zmenu entropie

pri nasledujúcich dejoch:

- pri izotermickej vratnej expanzii na dvojnásobok pôvodného objemu,
- pri adiabatickej vratnej expanzii na dvojnásobok pôvodného objemu,
- pri izotermickej expanzii proti stálemu tlaku  $50,663\text{ kPa}$ , pričom sa objem zmení na dvojnásobok pôvodného objemu.

### Riešenie

1. Pri izotermickej vratnej expanzii  $T = \text{const}$  [\*]

a) Tlak vypočítame pomocou Boylovho zákona z rovnice

$$P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_1}{2} = \frac{101,325 \cdot 10^3}{2} \text{ Pa} = 50,663 \text{ kPa} \quad (\text{a})$$

b) Prácu, ktorú vykoná plyn, určíme z rovnice

$$dA = -P dV \quad (\text{b})$$

Pre [\*] plyn  $P$  vyjadríme zo stavovej rovnice ideálneho plynu a dosadíme do rovnice (b). Po integrácii dostaneme vzťah

$$A = -n RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -10^3 \cdot 8,314 \cdot 273,15 \ln \frac{2 V_1}{V_1} \text{ J} = -1574,12 \cdot 10^3 \text{ J}$$

c) Zmenu entropie deja vypočítame z rovnice

$$dS = n \cdot \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

Pri  $T = \text{const}$  zmena entropie je len funkciou tlaku

$$dS = -n \frac{R}{P} dP$$

Po integrácii dostaneme:

$$\Delta S = -n R \ln \frac{P_2}{P_1} = -10^3 \cdot 8,314 \ln \frac{50,665}{101,325} = 5,763 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

Vykonáme kontrolu, či opísaný dej je termodynamicky vratný.

Ak expanzia má prebehnúť pri stálej teplote  $0^\circ\text{C}$ , sústava musí prijať z okolia (z tepelného zásobníka) teplo  $Q = 1574,12 \text{ kJ}$ . Zmena entropie zásobníka je

$$\Delta S = \frac{Q_z}{T_z}$$

Ak sa výmena tepla medzi zásobníkom a sústavou (plynom vo valci) uskutočňuje vratne, t.j. teplota zásobníka je len o diferenciál vyššia ako teplota sústavy, potom za teplotu zásobníka možno dosadiť teplotu sústavy  $T_z = 273,15 \text{ K}$ . Zásobník sústave odovzdá teplo, ktoré sa rovná práve vykonanej práci  $A$ , a preto zmena entropie zásobníka bude

$$\Delta S_z = \frac{-1574,12 \cdot 10^3}{273,15} = -5,763 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

Celková zmena izolovanej sústavy (sústava a zásobník) je

$$\Delta S_{iz} = \Delta S_s + \Delta S_z = 5,763 \cdot 10^3 - 5,763 \cdot 10^3 = 0$$

čo je v súlade s podmienkou vratnosti deja.

V prípade, že teplota zásobníka je vyššia ako teplota sústavy (čo je podmienkou výmeny tepla), potom zmena entropie zásobníka bude menšia, a preto celková zmena entropie izolovanej sústavy bude väčšia ako nula, t.j.

$$\Delta S_{iz} > 0$$

a dej je nevratný.

Izotermická vratná expanzia plynu sa uskutočňuje len vtedy, ak výmena tepla a zmena tlaku sústavy sa uskutočňuje vratne.

## 2. Adiabatická vratná expanzia

Medzi sústavou a okolím nenastane výmena tepla, t.j.

$$Q = 0$$

a) Tlak a teplotu pri expanzii určíme z rovnice

$$P_2 = P_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = 101,325 \cdot 10^3 \cdot \left( \frac{1}{2} \right)^{1,6667} = 31,9154 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 273,15 \cdot \left( \frac{1}{2} \right)^{0,6667} = 172,074 \text{ K}$$

kde  $\gamma = 1,6667$  je Poissonova konštanta.

b) Prácu plynu pri adiabatickej expanzii určíme z rovnice

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ \frac{P_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{P_1} - 1 \right] = \frac{101,325 \cdot 10^3 \cdot 22,414}{0,6667} \left[ \left( \frac{31,9154}{101,325} \right)^{\frac{0,6667}{1,6667}} - 1 \right] = -1260,59 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Objem plynu v stave 1  $V_1$  sme určili zo stavovej rovnice ideálneho plynu.

Práca plynu pri adiabatickej vratnej expanzii je vždy menšia ako práca plynu pri izotermickej vratnej expanzii.

c) Zmena entropie plynu pri adiabatickej vratnej expanzii

$$dS = n \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

Pre ideálny plyn  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$  a  $c_p = \frac{5}{2} R$ , a preto

$$\Delta S = nR \left[ \frac{5}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right] = nR \left[ \frac{5}{2} \ln \frac{172,074}{273,15} - \ln \frac{31,9154}{101,325} \right] = 0$$

3. Izoterická expanzia proti tlaku 50,663 kPa.

a) Teplota je stála,  $T = 273,15 \text{ K}$ . Tlak určíme z Boylovho zákona:

$$P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_1}{2} = 50,663 \text{ kPa}$$

b) Práca pri izotermickej expanzii proti konštantnému tlaku

$P_{\text{von}} = 50,663 \text{ kPa}$  je

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{von}} dV = - P_{\text{von}} (2V_1 - V_1) = - P_{\text{von}} V_1 = -50,663 \cdot 10^3 \cdot 22,414 \text{ J} = -1135,55 \text{ kJ}$$

c) Zmena entropie plynu

$$\Delta S = - nR \ln \frac{P_2}{P_1} = -10^3 \cdot 8,314 \ln \frac{50,663}{101,325} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 5,763 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Príklad 10.2

Vypočítajte zmenu molovej entalpie, entropie a vnútornej energie pri premenení ľadu teploty  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a tlaku  $101,325\text{ kPa}$  na prehriatu paru teploty  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a tlaku  $0,304\text{ MPa}$ . Molové tepelné kapacity ľadu, kvap. vody a pary sú dané nasledujúcimi vzťahmi:

$$c_{p(s)} = 7,586 + 0,10809 T \quad T \in (210, 273)$$

$$c_{p(l)} = 50,844 + 0,213 T - 6,314 \cdot 10^{-4} T^2 + 6,487 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$c_{p(g)} = 32,243 + 19,238 \cdot 10^{-4} T + 10,555 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,596 \cdot 10^{-8} T^3$$

Teplá fázových premien: Výparné teplo  $\text{H}_2\text{O}$  pri  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $101,325\text{ kPa}$  je  $\Delta_{\text{vyp}} h_{375} = 40680\text{ J/mol}$ . Teplo topenia ľadu pri  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a tlaku  $101,325\text{ kPa}$  je  $\Delta_{\text{top}} h_{273} = 6010\text{ J/mol}$ . Parnú fázu považujte za ideálny plyn. Molový objem ľadu pri  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  je  $1,9539 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol}$  a pri  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  je  $1,9646 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol}$ . Hustota vody pri  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  je  $1050\text{ kg/m}^3$  a pri  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  je  $956\text{ kg/m}^3$ .

Riešenie

Entalpia, entropia a vnútorná energia sú stavové veličiny. Ich zmeny nezávisia od cesty, po ktorej sústava zmení svoj stav. Zmeny daných veličín závisia iba od hodnoty veličín vo východiskovom a konečnom stave. Zmenu vyžadovanú v zadaní uskutočníme cez nasledujúce čiastkové zmeny.

1. Ľad s  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ohrejeme na  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri stálom tlaku  $101,325\text{ kPa}$ .
2. Pri stálej teplote  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a stálom tlaku  $101,325\text{ kPa}$  roztopíme ľad na kvapalinu.
3. Ohrejeme kvap. vodu z  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri stálom tlaku  $101,325\text{ kPa}$ .
4. Vyparíme vodu pri stálej teplote  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a tlaku  $101,325\text{ kPa}$ .
5. Ohrejeme vodnú paru zo  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri stálom tlaku.
6. Stlačíme vodnú paru z tlaku  $101,325\text{ kPa}$  na  $304\text{ kPa}$  pri stálej teplote  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

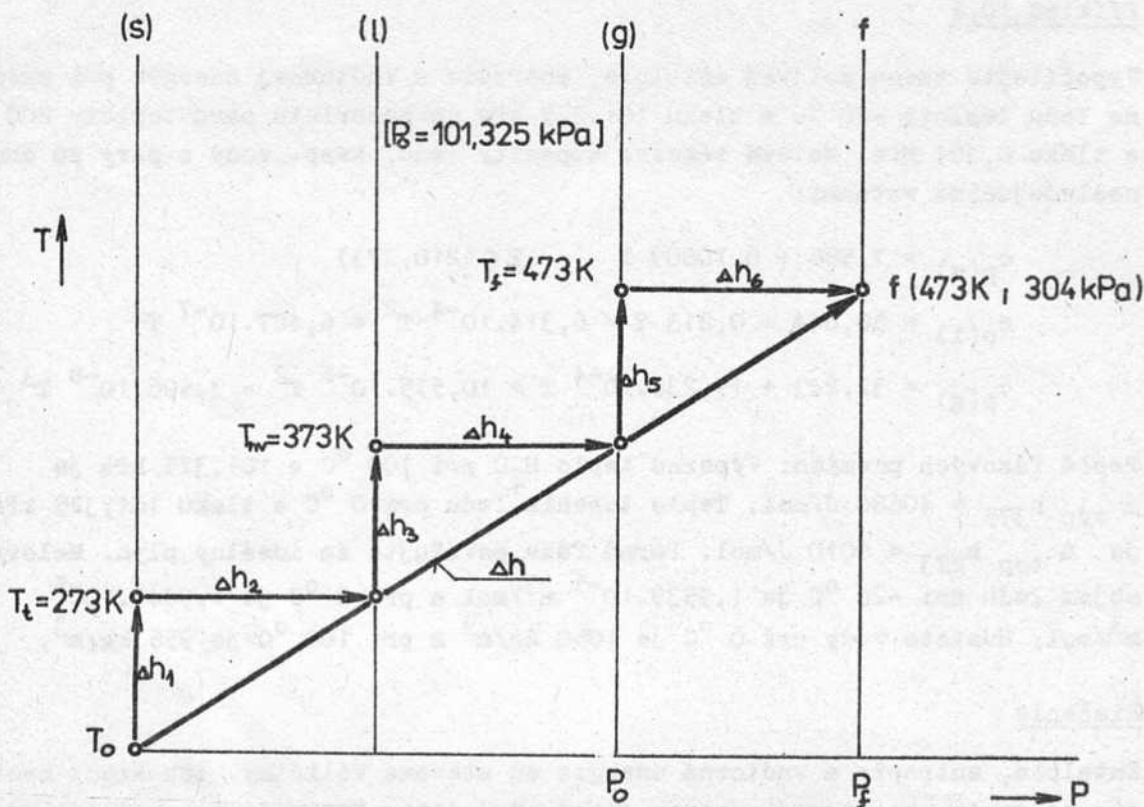
Schéma čiastkových zmien entalpie je nakreslená na obr. 10.1.

a) Zmenu entalpie čiastkových dejov vypočítame zo základného vzťahu

$$dH = c_p dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (a)$$

1. Ohrev ľadu z  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $[P_0]$

$$\Delta h_1 = \int_{T_0}^{T_t} c_{p(s)} dT = \int_{253,15}^{273,15} (7,586 + 0,10809 T) dT = 720,6\text{ J/mol}$$



Obr. 10.1

2. Topenie ľadu:  $[T_t, P_0]$ ; (s)  $\rightarrow$  (l)

$$\Delta h_2 = \Delta_{\text{top}} h_{273} = 6010 \text{ J/mol}$$

3. Ohrev vody z 0 °C na 100 °C;  $[P_0]$ :

$$\Delta h_3 = \int_{T_t}^{T_{nv}} c_{p(l)} dT = \int_{273,15}^{373,15} (50,844 + 0,213 T - 6,314 \cdot 10^{-4} T^2 + 6,487 \cdot 10^{-7} T^3) dT = 7746,0 \text{ J/mol}$$

4. Vyparenie vody:  $[T_{nv}, P_0]$ ; (l)  $\rightarrow$  (g)

$$\Delta h_4 = \Delta_{\text{výp}} h_{373} = 40680 \text{ J/mol}$$

5. Ohriatie vodnej pary zo 100 na 200 °C;  $[P_0]$ :

$$\Delta h_5 = \int_{T_{nv}}^{T_t} c_{p(g)} dT = \int_{373,15}^{473,15} (32,243 + 19,238 \cdot 10^{-4} T + 10,555 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,596 \cdot 10^{-8} T^3) dT = 3219,3 \text{ J/mol}$$

6. Stlačenie prehrstovej pary z tlaku 101,325 na 304 kPa pri 473,15 K za predpokladu, že para sa správa ako ideálny plyn

$$\Delta h_G = \int_{P_0}^{P_1} \left( v - T \frac{\partial v}{\partial T} \right) dP = \int_{P_0}^{P_1} \left( v - T \frac{R}{P} \right) dP = 0$$

t.j. zmena entalpie ideálneho plynu od tlaku je rovná nule.

Celková zmena molovej entalpie sústavy je

$$\Delta h = 720,6 + 6010 + 7746 + 40680 + 3219,3 = 58375,9 \text{ J/mol}$$

Pri zmene stavu sústavy zo skupenstva ľad (-20 °C; 101,325 kPa) na prehriatu paru (+200 °C; 304 kPa) na 1 mol vody treba dodať 58375,9 J.

b) Zmenu molovej entropie vypočítame zo vzťahu

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP$$

pre každú fázu

$$\Delta s = \frac{\Delta_{f.p} h_T}{T_{f.p}}$$

a pre každú fázovú premenu.

1. Ohriatie ľadu z -20 °C na 0 °C; [P<sub>0</sub>]:

$$\begin{aligned} \Delta s_1 &= \int_{T_0}^{T_t} \frac{c_{p(s)}}{T} dT = \int_{253,15}^{273,15} \left( \frac{7,586}{T} + 0,10809 \right) dT = \\ &= 7,586 \cdot \ln \frac{273,15}{253,15} + 0,10809 (273,15 - 253,15) = 2,739 \text{ J/K} \end{aligned}$$

2. Topenie ľadu pri 0 °C; [P<sub>0</sub>]:

$$\Delta s_2 = \frac{\Delta_t h_{273}}{T_t} = \frac{6010}{273,15} = 22,003 \text{ J/mol.K}$$

3. Ohrev vody z 0 na 100 °C; [P<sub>0</sub>]:

$$\Delta s_3 = \int_{T_t}^{T_{nv}} \frac{c_{p(1)}}{T} dT = 50,844 \ln \frac{373,15}{273,15} + 0,213 (373,15 - 273,15) -$$

$$-\frac{6,314 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot (373,15^2 - 273,15^2) + \frac{6,487 \cdot 10^{-7}}{3} \cdot (373,15^3 - 273,15^3) = 23,585 \text{ J/mol.K}$$

4. Vyparenie vody pri  $[T_{nv}, P_o]$ :

$$\Delta s_4 = \frac{\Delta_{vyp} h_{373}}{T_{nv}} = \frac{40680}{373,15} = 109,018 \text{ J/mol.K}$$

5. Ohrev vodnej pary zo 100 na 200 °C;  $[P_o]$ :

$$\begin{aligned} \Delta s_5 &= \int_{T_{nv}}^{T_f} \frac{c_p(g)}{T} dT = 32,243 \ln \frac{T_t}{T_{nv}} + 19,238 \cdot 10^{-4} (T_f - T_{nv}) + \\ &+ \frac{10,238 \cdot 10^{-6}}{2} (T_f^2 - T_{nv}^2) - \frac{3,596 \cdot 10^{-8}}{3} (T_f^3 - T_{nv}^3) = \\ &= 7,634 \text{ J/mol.K} \end{aligned}$$

6. Kompresia pary;  $[x, T_f]$ :

$$\begin{aligned} \Delta s_6 &= \int_{P_o}^{P_f} - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP = \int_{P_o}^{P_f} - \frac{R}{P} dP = -R \ln \frac{P_f}{P_o} = -8,314 \ln \frac{304}{101,325} = \\ &= -9,135 \text{ J/mol.K} \end{aligned}$$

Celková zmena molovej entropie je

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3 + \Delta s_4 + \Delta s_5 + \Delta s_6 = 155,844 \text{ J/mol.K}$$

c) Zmenu vnútornej energie vypočítame zo vzťahu

$$\Delta u = \Delta h - \int_{\text{poč.stav (o)}}^{\text{koneč.stav (f)}} d(Pv)$$

Druhý člen na pravej strane rovnice vypočítame ako súčet hodnôt čiastkových dejov.

1. Pri ohriatí ľadu z -20 na 0 °C;  $[P_o]$ :

$$\begin{aligned} \int_0^f d(Pv) &= P_o \int_0^f dv = P_o [v(s), T_t - v(s), T_o] = 101,325 \cdot 10^3 \cdot \\ &\cdot (1,9539 \cdot 10^{-5} - 1,9646 \cdot 10^{-5}) \text{ J/mol} = -0,01084 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

2. Pri topení ľadu pri 0 °C a 101,325 kPa

$$\int_{(s)}^{(l)} d(Pv) = P_o [v_{(l)} - v_{(s)}] = 101,325 \cdot 10^3 \frac{18,015 \cdot 10^{-3}}{1050} -$$

$$- 1,9646 \cdot 10^{-5} = -0,2522 \text{ J/mol}$$

3. Pri ohriatí vody z 0 na 100 °C; [P]:

$$\int_{(t)}^{(nv)} d(P \cdot v)_{(l)} = P_o (v_{T_{nv}} - v_{T_t}) = 101,324 \cdot 10^3 \cdot 10,015 \cdot 10^{-3} \cdot$$

$$\cdot \left( \frac{1}{956} - \frac{1}{1050} \right) = 0,1709 \text{ J/mol}$$

4. Pri vyparení vody; [373,15 K, 101,325 kPa]:

$$\int_{(l)}^{(g)} d(P \cdot v) = P_o (v_{(g)} - v_{(l)}) = 101,325 \cdot 10^3 \left[ \frac{8,314 \cdot 373,15}{101,325 \cdot 10^3} -$$

$$- \frac{18,015 \cdot 10^{-3}}{956} \right] = 3100,460 \text{ J/mol}$$

5. Pri izobarickom ([P<sub>o</sub> = 101,325 kPa]) prehriatí vodnej pary:

$$\int_{(n,v)}^{(f)} d(P \cdot v) = \int_{T_{nv}}^{T_f} R dT = R(T_f - T_{nv}) = 8,314 (473,15 - 373,15) =$$

$$= 813,4 \text{ J/mol}$$

6. Pri izotermickej ([T<sub>f</sub> = 473,15 K]) kompresii pary z P<sub>o</sub> na P<sub>1</sub>:

$$\int_0^f d(P \cdot v) = \int_0^f R dT = 0$$

Celková zmena vnútornej energie potom je

$$\Delta u = 58375,9 - [-0,01084 - 0,2522 + 0,1709 + 3100,46 + 813,40 + 0] =$$

$$= 54462,1 \text{ J/mol}$$

### Príklad 10.3

V odparke sa zehusťuje vodný roztok organickej látky z 10 hm. % na 50 hm. % pri tlaku 9,582 kPa. Zvýšenie teploty varu 50 % roztoku vzhľadom na čistú vodu je 8,2 K. Vypočítajte teplotu varu roztoku a molovú entalpiu štiavných (bridových) pár, keď za referenčný stav volíte kvapalinu pri 0 °C a 101,325 kPa. Predpokladajte, že para sa správa stavovo ideálne. Údaje pre c<sub>p</sub> použite z príkladu 10.2.



Riešenie

Teplotu varu čistej vody (bez neprchavej zložky) vypočítame z Antoineovej rovnice

$$\log P_v^0 = a - \frac{b}{c + t} \quad (a)$$

Po úprave teplota varu je

$$t = \frac{b}{a - \log P_v^0} - c \quad (b)$$

Konštanty Antoineovej rovnice pre  $P < 101,3$  kPa sú:

$$a = 7,19621, \quad \text{keď } P \text{ [kPa]}$$

$$b = 1730,65 \quad t \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$c = 233,425$$

Teplota varu čistej vody je

$$t_v = \frac{1730,65}{7,19621 - \log 9,582} - 233,426 = 45,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

Teplota varu roztoku sa rovná teplote čistej vody a zvýšeniu teploty varu roztoku, t.j.

$$t_R = t_v + \Delta t = 45,0 + 8,2 = 53,2 \text{ }^\circ\text{C}; \quad T_R = 326,35 \text{ K}$$

Molovú entalpiu štiavných pát vypočítame ako súčet zmien molových entalpií čiastkových dejov medzi referenčným (východiskovým) a konečným stavom (štiavna para pri  $T_R, P_R$ ). Výpočet urobíme pomocou rôzne zvolených ciest zmeny sústavy z referenčného do konečného stavu.

1. Kvapalnú vodu z teploty 273,15 K ohrejeme na teplotu varu  $T_v = 318,15$  K pri stálom tlaku  $P_0 = 101,325$  kPa. Pri stálej teplote  $T_v$  a tlaku  $P_0$  kvapalinu odparíme. Ohrejeme pary z teploty  $T_v$  na rovnovážnu teplotu pary  $T_R = 326,35$  K pri stálom tlaku  $P_0$ . Pary z tlaku  $P_0$  izotermicky pri  $T_R$  expandujeme na tlak  $P_R = 9,582$  kPa.

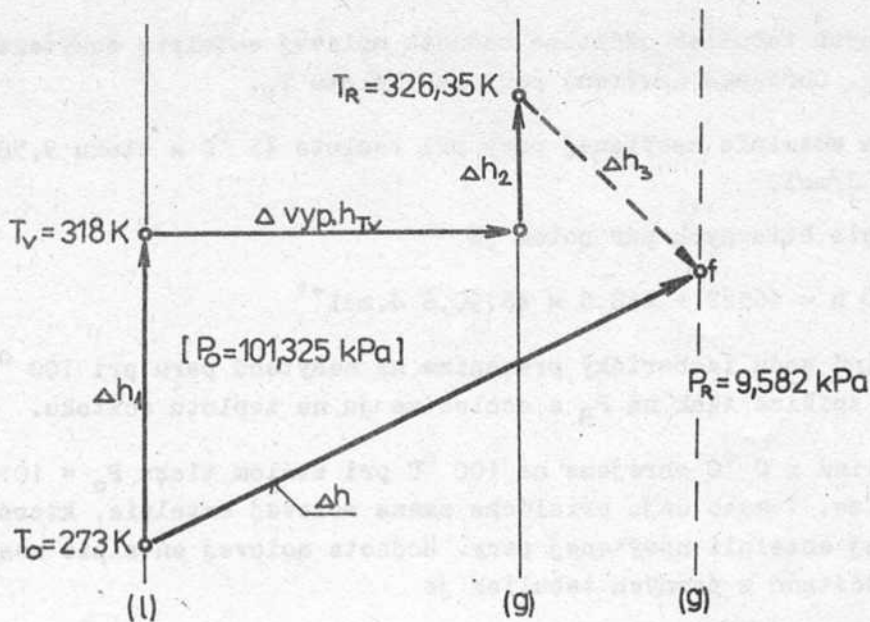
Schéma čiastkových zmien entalpií je vyznačená na obr. 10.2.

Pri výpočte zmeny molovej entalpie kvapaliny a pary vychádzame z rovnice

$$dh = c_p dT + \left[ (v - T \frac{\partial v}{\partial T})_p \right] dP \quad (c)$$

Celkovú zmenu molovej entalpie pre  $H_2O$  z referenčného ( $T_0, P_0$ ) do konečného stavu vypočítame ako súčet čiastkových zmien

$$\Delta h = \Delta h_1 + \Delta_{\text{výp}} h_{T_v} + \Delta h_2 + \Delta h_3 \quad (d)$$



Obr. 10.2

- a) Izobarický ohrev vody z referenčnej teploty  $T_0$  na teplotu varu čistej vody  $T_v$

$$\Delta h_1 = \int_{T_0}^{T_v} c_{p(l)} dT = \int_{273,15}^{318,15} (50,844 + 0,213 T - 6,314 \cdot 10^{-4} T^2 + 6,487 \cdot 10^{-7} T^2) dT = 3392,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- b) Izobarické, izotermické odparenie vody. Výparnú molovú entalpiu vody pri  $T_v = 318,15 \text{ K}$  odčítame z parných tabuliek

$$\Delta_{\text{vyp}} h_{318,15} = 43127,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- c) Izobarický ohrev nasýtenej pary na teplotu roztoku  $T_R$

$$\Delta h_2 = \int_{T_v}^{T_R} c_{p(g)} dT = \int_{318,15}^{326,35} (32,243 + 19,328 \cdot 10^{-4} T + 10,555 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,596 \cdot 10^{-8} T^3) dT = 268,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- d) Izotermická expanzia pary (ideálneho plynu) je rovná nule, t.j.

$$\Delta h_3 = 0$$

Molová entalpia štiavnej pary podľa rovnice (d) teda je

$$\Delta h = 3392,2 + 43127,9 + 268,6 + 0 = 46788,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Z parných tabuliek odčítame hodnotu molovej entalpie nasýtenej pary pri  $T_v$ ,  $P_R$ . Ohrejeme nasýtenú paru na teplotu  $T_R$ .

Molová entalpia nasýtenej pary pri teplote  $45^\circ\text{C}$  a tlaku  $9,582\text{ kPa}$  je  $46522\text{ J/mol}$ .

Entalpia štiavných pár potom je

$$\Delta h = 46522 + 268,6 = 46790,6\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. Kvapalnú vodu izobaricky premeníme na nasýtenú paru pri  $100^\circ\text{C}$ , izotermicky znížime tlak na  $P_R$  a ochladíme ju na teplotu roztoku.

- a) Kvapalinu z  $0^\circ\text{C}$  ohrejeme na  $100^\circ\text{C}$  pri stálom tlaku  $P_0 = 101,325\text{ kPa}$  a odparíme. Tomuto deju prislúcha zmena molovej entalpie, ktorá sa rovná molovej entalpii nasýtenej pary. Hodnota molovej entalpie nasýtených pár odčítaná z parných tabuliek je

$$\Delta h_{T,P}^{(g)} = 48204\text{ J/mol}$$

- b) Izotermicky znížime tlak z  $P_0$  na  $P_R$ , čím získame prehriatu paru. Zmena entalpie je rovná nule (ideálny plyn).

- c) Izobaricky pri  $P_R$  prehriatu paru ochladíme na teplotu roztoku  $T_R$ .

$$\begin{aligned} \Delta h_{T_{nv} \rightarrow T_R}^{(g)} &= \int_{T_{nv}}^{T_R} c_{p(g)} dT = \int_{373,15}^{326,35} (32,243 + 19,238 \cdot 10^{-4} T + \\ &+ 10,555 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,596 \cdot 10^{-8} T^3) dR = -1528,7\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Entalpia štiavných pár potom je

$$\Delta h = 48204 + 0 - 1528,7 = 46675,3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Z výsledku vidieť, že rôznymi spôsobmi (cestami) výpočtu sme získali prakticky rovnakú hodnotu molovej entalpie štiavných pár. Odchýlka hodnoty molovej entalpie, ktorú sme vypočítali rôznymi metódami (napr. 3. a 2. výpočtu), je  $-0,25\%$ , čo je pre technické výpočty dostatočná presnosť.

#### Príklad 10.4

Ako sa zmení entropia sústavy pri zmiešaní  $m_1 = 10\text{ kg}$  vody teploty  $T_1 = 373,15\text{ K}$  s  $m_2 = 2\text{ kg}$  vody teploty  $T_2 = 293,15\text{ K}$ . Určte, pri akých podmienkach je minimálny rast entropie.

Riešenie

Ak neuvažujeme straty tepla do okolia, sústavu možno považovať za adiabatickú. Zmena entropie sústavy po dosiahnutí tepelnej rovnováhy bude súčtom zmeny entropie vody pri ochladení  $m_1$  kg vody z teploty  $T_1$  na rovnovážnu teplotu  $T$  a pri ohriatí  $m_2$  kg vody z teploty  $T_2$  na rovnovážnu teplotu  $T$ , t.j.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (a)$$

kde  $\Delta S_1$  a  $\Delta S_2$  vypočítame zo základnej rovnice

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP \quad (b)$$

pre  $P = \text{const}$  zmena špecifickej entropie je iba funkciou teploty

$$ds = c_p \frac{dT}{T} \quad (c)$$

Zmena entropie sústavy potom je

$$\Delta S = m_1 \int_{T_1}^T \frac{c_p}{T} dT + m_2 \int_{T_2}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (d)$$

Špecifická tepelná kapacita kvapalnej vody pri stálom tlaku v rozsahu teplot  $0 - 100$  °C prakticky od teploty nezávisí. Hodnota  $\bar{c}_p = 4,1868$  kJ/(kg.K).

Riešením rovnice (d) dostaneme vzťah pre výpočet zmeny entropie sústavy

$$\Delta S = m_1 c_p \ln \frac{T}{T_1} + m_2 c_p \ln \frac{T}{T_2} \quad (e)$$

Rovnovážnu teplotu  $T$  vypočítame z entalpickej bilancie sústavy (aplikácia I. zákona termodynamiky). Pre adiabatický dej zmena entalpie sústavy sa rovná nule, t.j.

$$\Delta H = m_1 \int_{T_1}^T \bar{c}_p dT + m_2 \int_{T_2}^T \bar{c}_p dT = 0 \quad (f)$$

Riešením rovnice (f) pri stálom  $\bar{c}_p$  dostaneme vzťah pre  $T$

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \quad (g)$$

Ak zavedieme  $x = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$  a  $\frac{T_1}{T_2} = \infty$ , potom rovnovážna teplota bude

$$T = x T_1 + (1 - x) T_2 \quad (h)$$

a zmena entropie

$$\Delta S = m_1 c_p \ln \left[ x + (1-x) \frac{1}{\alpha} \right] + m_2 c_p \ln [\alpha x + 1 - x] \quad (i)$$

Vyčíslenie:

$$x = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{10}{12} = 0,8333$$

$$\alpha = \frac{373,15}{293,15} = 1,2729$$

Dosadíme do rovnice (h)

$$T = 0,8333 \cdot 373,15 + 0,1667 \cdot 293,15 = 359,82 \text{ K}$$

Dosadíme do rovnice (e)

$$\Delta S = 10,4,1868 \ln \frac{359,82}{373,15} + 2,4,1868 \ln \frac{359,82}{293,15} = 0,1924 \text{ kJ.K}^{-1}$$

Funkcia  $\Delta S = f(\alpha)$  má minimum pre

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha} = 0$$

t.j.

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha} = m_1 \bar{c}_p \frac{1}{x + (1-x) \frac{1}{\alpha}} \cdot (x-1) \frac{1}{\alpha^2} + m_2 \bar{c}_p \frac{1}{\alpha x + 1 - x} \cdot x = 0$$

$$\frac{m(x-1)}{\alpha} + m_2 x = 0$$

$$\alpha = \frac{m_1 (1-x)}{m_2 x} = 1 \implies T_1 = T_2 = T$$

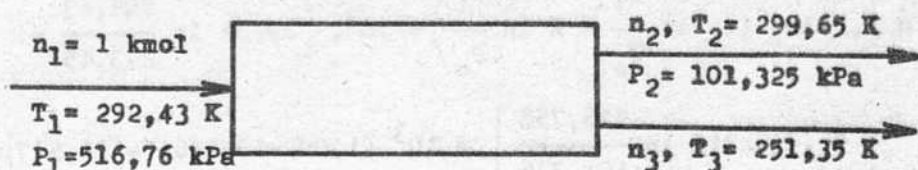
Možno dokázať, že  $\frac{\partial^2 \Delta S}{\partial \alpha^2} > 0$ , a preto funkcia  $\Delta S = f(\alpha)$  má minimum. Minimálna zmena entropie je teda vtedy, keď sa zmiešavanie uskutočňuje s rovnakou počiatočnou teplotou.

### Príklad 10.5

Vzduch teploty  $19,3 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $516,758 \text{ kPa}$  vstupuje do zariadenia, kde sa len na úkor jeho vlastnej vnútornej energie zmení stav vzduchu tak, že časť vystupuje pri  $26,5 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $101,325 \text{ kPa}$  a druhá časť pri  $-21,8 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ . Pomer teplého vzduchu k studenému je  $5,4 \text{ mol/mol}$ . Dokážte, že takýto proces je možný. Uvažujte, že vzduch sa správa stavovo ideálne;  $\bar{c}_{p(g)} = 29,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Riešenie

Schéma sústavy je na obr. 10.3.



Obr. 10.3

Látková bilancia sústavy:  $n_1 = n_2 + n_3$  (1)

$$\frac{n_2}{n_3} = 5,4 \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \quad (2)$$

Riešením rovnice (1) a (2) získame množstvo vystupujúceho vzduchu v prúde 2 a 3.

$$n_2 = 0,8444 \text{ kmol}; \quad n_3 = 0,156 \text{ kmol}$$

Energetická bilancia sústavy: Aplikujeme 1. zákon termodynamiky, t.j. celková zmena entalpie sústavy je rovná nule, lebo dej je adiabatický

$$\Delta H = Q = 0$$

Pre výpočet zmeny entalpie sústavy za referenčný stav zvolíme vzduch v stave ideálneho plynu pri teplote  $19,3^\circ\text{C}$  a tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ .

Entalpia vstupujúceho a vystupujúceho vzduchu bude

$$\Delta H_j = n_j \int_{T_0}^{T_j} c_p \, dT = n_j \bar{c}_p (T_j - T_0) \quad (3)$$

a celková zmena entalpie sústavy

$$\Delta H = \Delta H_1 - (\Delta H_2 + \Delta H_3) \quad (4)$$

Entalpia vstupujúceho vzduchu:

$$\Delta H_1 = 1 \cdot 10^3 \cdot 29,31 \cdot 19,3 = 565,68 \text{ kJ}$$

Entalpia vystupujúceho vzduchu v prúde 2:

$$\Delta H_2 = 0,844 \cdot 10^3 \cdot 29,31 \cdot 26,5 = 655,55 \text{ kJ}$$

Entalpia vystupujúceho vzduchu v prúde 3:

$$\Delta H_3 = 0,156 \cdot 10^3 \cdot 29,31 \cdot (-21,8) = -99,68 \text{ kJ}$$

Celková zmena entalpie

$$\Delta H = 565,68 - (655,55 - 99,68) = 9,81 \text{ kJ} \neq 0$$

Túto zmenu entalpie možno považovať za tepelné straty.

Overovanie podľa II. termodynamického zákona:

$$\Delta S_1 = n_1 \left( c_p \ln \frac{T_1}{T_0} - R \ln \frac{P_1}{P_0} \right) = 10^3 \cdot \left[ 29,31 \ln \frac{292,43}{273,15} - 8,314 \ln \frac{516,758}{101,325} \right] = 10^3 (1,999 - 13,546) = -11,547 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 c_p \ln \frac{T_2}{T_0} = 0,844 \cdot 10^3 \cdot 29,31 \cdot \ln \frac{299,65}{273,15} = 2,2906 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = n_3 c_p \ln \frac{T_3}{T_0} = 0,156 \cdot 10^3 \cdot 29,31 \cdot \ln \frac{251,35}{273,15} = -0,3803 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

Celková zmena entropie

$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_3 - \Delta S_1 = (2,2906 - 0,3803 + 11,547) \cdot 10^3 = 13,4573 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

Opísaný systém je reálny, lebo celková zmena entropie systému stúpla.

$$\Delta S = 13,46 \text{ kJ.K}^{-1}$$

Zmenu entropie sústavy môžeme vypočítať, keď si zvolíme iné vratné zmeny stavu medzi východiskovým a konečným stavom sústavy.

Rozdelíme vzduch pri 516,758 kPa a teplote 19,3 °C na dva prúdy, pričom podľa látkovej bilancie jeden prúd má 0,844 kmol a druhý 0,156 kmol. Uskutočnime vratné zmeny:

a) pri stálej teplote 19,3 °C vratne expandujeme 0,844 kmol vzduchu z tlaku 516,758 na 101,325 kPa a potom izobaricky pri 101,325 kPa vratne ohrejeme vzduch z 19,3 na 26,5 °C.

b) Druhý prúd vzduchu v množstve 0,156 kmol izotermicky pri 19,3 °C vratne expandujeme z tlaku 516,758 na 101,325 kPa a izobaricky pri 101,325 kPa vratne ochladíme vzduch z 19,3 na -21,8 °C.

Výpočet  $\Delta S_{(a)}$  a  $\Delta S_{(b)}$

$$\Delta S_{(a)} = n_2 \left[ R \ln \frac{P_1}{P_0} + c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right] = 0,844 \cdot 10^3 \left[ 8,314 \ln \frac{516,758}{101,325} + 29,31 \ln \frac{299,65}{292,43} \right] = 12,036 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{(b)} = n_3 \left[ R \ln \frac{P_1}{P_0} + c_p \ln \frac{T_3}{T_1} \right] = 0,156 \cdot 10^3 \left[ 8,314 \ln \frac{516,758}{101,325} + 29,31 \ln \frac{251,35}{292,43} \right] = 1,421 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

Celková zmena entropie  $\Delta S = \Delta S_{(a)} + \Delta S_{(b)} = 13,457 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$ .

### Príklad 10.6

Vypočítajte celkovú zmenu entropie a posúďte, ktorý zo spôsobov ohrevu je účinnejší, keď 10 kg vody sa ohrieva z 20 na 70 °C dvoma spôsobmi:

- nesýtenou parou, ktorá kondenzuje vo výmenníku pri 100 °C;
- vodou tečúcou vo výmenníku protiprúdovo so začiatkovou teplotou 80 °C a konečnou teplotou 47 °C.

Neuvažujte straty tepla.

### Riešenie

Zmena entropie izolovanej sústavy, t.j. vody, ktorú ohrievame v zásobníku tepla, je

$$\text{a) } \Delta S_{iz_1} = \Delta S_1 + \Delta S_{z_1} \qquad \text{b) } \Delta S_{iz_2} = \Delta S_1 + \Delta S_{z_2}$$

Zmena entropie sústavy je

$$\Delta S_1 = n_1 \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT$$

Zmena entropie zásobníka je

$$\text{a) } \Delta S_{z_1} = \int_0^f \frac{dQ}{T} = \int_0^{n_2} \frac{(\Delta_{\text{výp}} h_T)}{T} dn = \frac{n_2 (-\Delta_{\text{výp}} h_T)}{T}$$

kde  $n_2$  je množstvo nasýtenej vodnej pary, ktorú vykondenzujeme pri 100 °C.

$$\text{b) } \Delta S_{z_2} = n_3 \int_{T_3}^{T_4} \frac{c_p}{T} dT$$

kde  $n_3$  je množstvo vody, ktoré prúdi vo výmenníku tepla,

$T_3$  - teplota vstupujúcej vody do výmenníka tepla,

$T_4$  - teplota vystupujúcej vody z výmenníka tepla.



Množstvo vody a nasýtenej vodnej pary, ktoré treba použiť na ohrev vody z 20 na 70 °C určíme z energetickej bilančnej rovnice.

Pri  $[P, n_i]$  teplo na ohrev vody z  $T_1$  na  $T_2$

$$Q = \Delta H = \frac{m_1}{M} = \bar{c}_{p(1)} \cdot (T_2 - T_1)$$

Množstvo nasýtenej vodnej pary pri 100 °C je

$$n_2 = \frac{m_2}{M} = \frac{Q}{\Delta_{\text{výp}} h_{373}}$$

Množstvo vody teploty 80 °C na ohrev je

$$n_3 = \frac{m_3}{M} = \frac{Q}{\bar{c}_{p(1)}(T_4 - T_3)}$$

Vyčíslenie:

Pre  $H_2O(l)$   $\bar{c}_{p(1)} = 75,385 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$   $\Delta_{\text{výp}} h_{373} = 40680 \text{ J/mol}$

$$Q = \frac{10}{18,015 \cdot 10^{-3}} \cdot 75,385 (70 - 20) \text{ J} = 2092,28 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$n_2 = \frac{2092,28 \cdot 10^3}{40680} = 51,43 \text{ mol}$$

$$n_3 = \frac{2092,28 \cdot 10^3}{75,385 \cdot (80 - 47)} = 841,05 \text{ mol}$$

Zmena entropie sústavy

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= n_1 \cdot \bar{c}_{p(1)} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{10}{18,015 \cdot 10^{-3}} \cdot 75,385 \cdot \ln \frac{343,15}{293,15} = \\ &= 6589,99 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Zmena entropie zásobníka pri kondenzácii nasýtenej pary

$$\Delta S_{z1} = \frac{51,43 \cdot (-40680)}{373,15} = -5606,79 \text{ J/K}$$

Zmena entropie zásobníka pri ochladiení vody z 80 na 47 °C

$$\Delta S_{z2} = n_3 \cdot \bar{c}_{p(1)} \ln \frac{T_4}{T_3} = 841,05 \cdot 75,385 \ln \frac{320,15}{353,15} = -6220,0 \text{ J/K}$$



Dej, ktorý vedie k zmene stavu sústavy z A do B, nahradíme čiastkovými vratnými dejmi, pre ktoré vieme vypočítať zmeny entropie. Ide o nasledujúce deje:

1. Etánu zo stavu A izotermicky vratne expandujeme na stav ideálneho plynu F ( $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$ ,  $T_1$ )

$$-\Delta s_A = s_F - s_B \quad (\text{a})$$

2. Zo stavu F plyn izotermicky vratne ochladíme na teplotu  $T_2$ , stav E ( $P_0$ ,  $T_2$ )

$$s_E - s_F = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^0}{T} dT \quad (\text{b})$$

3. Zo stavu E plyn izotermicky pri  $T_2$  vratne stlačíme do stavu B ( $P_2$ ,  $T_2$ )

$$\Delta s_B = s_B - s_E \quad (\text{c})$$

Celková zmena entropie bude

$$\Delta s = \Delta s_B + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^0}{T} dT - \Delta s_A \quad (\text{d})$$

Izotermické odchýlky  $\Delta s_A$ ,  $\Delta s_B$  určíme z rovnice

$$\Delta s_{(J)} = \int_{\infty}^{v_{(J)}} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \frac{v_{(J)}}{v_0} \quad (\text{e})$$

Parciálnu deriváciu tlaku podľa teploty pri stálom molovom objeme určíme:

- a) z Redlichovej-Kwongovej rovnice

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{a}{2v(v+b) \cdot T^{1,5}}$$

- b) z van der Waalsovej rovnice

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$$

Izotermická odchýlka entropie po integrácii rovnice (e) bude

$$\text{a) } \Delta s_{(J)} = R \ln \frac{v_{(J)} - b}{v_{(J)}} - \frac{a}{2bT^{1,5}} \ln \frac{v_{(J)} + b}{v_{(J)}} + R \ln \frac{v_{(J)}}{v_0}$$

$$b) \quad \Delta s_{(J)} = R \ln \frac{v_{(J)} - b}{v_{(J)}} + R \ln \frac{v_{(J)}}{v_0}$$

Vyčíslenie:

Molové objemy etánu v stave A a B sú:

a) výpočtom z Redlichovej-Kwongovej rovnice

$$a = 9,8694 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0,5}}{\text{mol}^2}; \quad b = 4,5079 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$v_A = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}; \quad v_B = 4,296 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

b) výpočtom z van der Waalsovej rovnice

$$a = 547,38 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}; \quad b = 6,3795 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$v_A = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}; \quad v_B = 4,304 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Tabuľkové hodnoty [6] sú:

$$v_A = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}; \quad v_B = 4,30 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Molový objem etánu v stave ideálneho plynu pri teplote  $T_1$  a  $T_2$  je

$$v_1^0 = \frac{RT_1}{P_1} = \frac{8,314 \cdot 477,56}{2,0683 \cdot 10^6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 1,92 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$v_2^0 = \frac{8,314 \cdot 366,44}{0,689 \cdot 10^6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 4,42 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

d) Výpočet zmeny entropie s použitím Redlichovej-Kwongovej rovnice

$$\begin{aligned} \Delta s_A &= R \cdot \ln \frac{v_A - b}{v_A} = \frac{a}{2 \cdot b \cdot T_1^{1,5}} \ln \frac{v_A + b}{v_A} + R \ln \frac{v_A}{v_1^0} = \\ &= 8,314 \ln \frac{1,86 \cdot 10^{-3} - 4,5079 \cdot 10^{-5}}{1,86 \cdot 10^{-3}} - \frac{9,8694}{2 \cdot 4,5079 \cdot 10^{-5} \cdot 477,56 \cdot 10^{1,5}} \cdot \\ &\quad \cdot \ln \frac{1,86 \cdot 10^{-3} + 4,5079 \cdot 10^{-5}}{1,86 \cdot 10^{-3}} + 8,314 \ln \frac{1,86 \cdot 10^{-3}}{1,92 \cdot 10^{-3}} \end{aligned}$$

$$\Delta s_A = -0,71913 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$s_E - s_F = \int_{477,56}^{366,44} \left( \frac{5,409}{T} + 0,178 - 6,938 \cdot 10^{-5} T + 8,713 \cdot 10^{-9} T^2 \right) dT =$$

$$= -18,13201 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta s_B = 8,314 \ln \frac{4,296 \cdot 10^{-3} - 4,5079 \cdot 10^{-5}}{4,296 \cdot 10^{-3}} - \frac{9,8694}{2 \cdot 4,5079 \cdot 10^{-5} \cdot 366,44^{1,5}}$$

$$\cdot \ln \frac{4,298 \cdot 10^{-3} + 4,5079 \cdot 10^{-5}}{4,296 \cdot 10^{-3}} + 8,314 \ln \frac{4,296 \cdot 10^{-3}}{4,42 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= -0,4872 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Zmena entropie etánu

$$\Delta s = -\Delta s_A + (s_E - s_F) + \Delta s_B = 0,7191 - 18,1320 - 0,4872 =$$

$$= -17,9001 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

b) Výpočet zmeny entropie s použitím van der Waalsovej rovnice

$$\Delta s_A = R \ln \frac{v_A - b}{v_A} + R \ln \frac{v_A}{v_1^0} = 8,314 \ln \frac{1,84 \cdot 10^{-3} - 6,3795 \cdot 10^{-5}}{1,84 \cdot 10^{-3}} +$$

$$+ 8,314 \ln \frac{1,84 \cdot 10^{-3}}{1,92 \cdot 10^{-3}} = -0,69709 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

$$\Delta s_B = 8,314 \ln \frac{4,304 \cdot 10^{-3} - 6,3795 \cdot 10^{-5}}{4,305 \cdot 10^{-3}} + 8,314 \frac{4,304 \cdot 10^{-3}}{4,42 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= -0,34526 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

Zmena entropie etánu

$$\Delta s = 0,6970 - 18,1320 - 0,3453 = -17,78 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Výsledok:

Zmena entropie etánu medzi danými stavmi je:

$$\text{a) } \Delta s = -17,9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad \text{b) } \Delta s = -17,78 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Úlohy

- 10.1 Entropia  $\text{CO}_2$  pri teplote  $25^\circ\text{C}$  a tlaku  $0,1\text{ MPa}$  v stave ideálneho plynu má hodnotu  $213,8\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Vypočítajte entropiu:
- plynného  $\text{CO}_2$  pri tlaku  $8,1\text{ MPa}$  a teplote  $100^\circ\text{C}$ ,
  - kvapalného  $\text{CO}_2$  pri tlaku  $0,81\text{ MPa}$  a teplote  $220^\circ\text{C}$ .
- ( $\Delta s_g = 181,8\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\Delta s_l = 122,9\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
- 10.2 Vypočítajte zmenu vnútornej energie pri odparení  $200\text{ g}$  etanolu pri normálnej teplote varu. Molový objem pár pri teplote varu je  $0,028\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ . Molový objem kvapaliny možno pri výpočte zanedbať.
- ( $\Delta U = 156\text{ kJ}$ )
- 10.3 Hliníkový blok hmotnosti  $10\text{ kg}$  sa pri teplote  $1000\text{ K}$  ponorí do kvapalného glycerínu, ktorého hmotnosť pri teplote  $300\text{ K}$  je  $40\text{ kg}$ . Sústavu považujte za adiabatickú. Vypočítajte rovnovážnu teplotu, zmenu entropie hliníkového bloku a kvapaliny a zmenu entropie celej sústavy.
- ( $T = 86,7\text{ C}$ ,  $\Delta S_1 = -9,219\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\Delta S_2 = 17,55\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  
 $\Delta S = 8,331\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ )
- 10.4 Vypočítajte zmenu stavových veličín ( $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ ) pri vyparení  $1\text{ kmol}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Vyperovanie sa uskutočňuje pri teplote  $100^\circ\text{C}$  a tlaku  $101,325\text{ kPa}$ . Pri riešení úlohy použite údaje z tabuliek termodynamických vlastností vody a vodnej pary. Aká je chyba vo výpočtoch, keď uvažujeme s ideálnym správaním sa vodnej pary a zanedbáme molový objem vriacej kvapaliny.
- ( $\Delta H = 40653,9\text{ kJ}$ ,  $\Delta U = 39504,8\text{ kJ}$ ,  $\text{ODCH.} = -4,9\%$ ,  $\Delta G = 0,0$   
 $\Delta S = 108,948\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\Delta F = -1,15\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\text{ODCH.} = -170\%$ )
- 10.5 Vodný kúpeľ termostatu sa udržiava na teplote  $97^\circ\text{C}$ . Vzduch v miestnosti má teplotu  $27^\circ\text{C}$ . Za určitý čas uniklo cez izoláciu termostatu do miestnosti  $4,1868\text{ kJ}$ . Zistite:
- aká bola zmena entropie vody v termostate,
  - aká bola zmena entropie vzduchu,
  - či bol dej vratný alebo nevratný a prečo.
- ( $\Delta S_a = -11,31\text{ J/K}$ ,  $\Delta S_b = 13,95\text{ J/K}$ ,  $\Delta S_{iz} = 2,64\text{ J/K}$ )
- 10.6 Termostat sa udržiava na konštatnej teplote  $120^\circ\text{C}$ . Na krytie tepelných strát do okolia sa prikuruje elektrickým ohrievačom výkonu  $600\text{ W}$ . Ohrievač je v činnosti priemerne  $15\text{ min}$  za hodinu. Teplota miestnosti je  $20^\circ\text{C}$ . Vypočítajte celkovú zmenu entropie izolovanej sústavy.
- ( $\Delta S = 468,54\text{ J/K}$ )

10.7 2 kmol vzduchu tlaku 810,6 kPa a teploty 21 °C vstupujú do aparátu, ktorý je dobre tepelne a mechanicky izolovaný od okolia. Polovica vzduchu vystupuje z aparátu pri teplote 80 °C a tlaku 101,325 kPa a druhá polovica pri teplote 40 °C a pri rovnakom tlaku. Dokážte, či je takýto proces možný. Predpokladajte, že vzduch sa správa stavovo ideálne a molová tepelná kapacita vzduchu je stála  $c_p = 29,31 \text{ J.mol.k}^{-1}$ .

$$(\Delta S = 33,123 \text{ kJ/K} > 0)$$

10.8 Cez chladič na horúci olej preteká 5000 kg chladiacej vody, ktorá vstupuje na schladenie 2500 kg horúceho oleja s teplotou 150 °C a po schladení na výstupe má teplotu 65 °C. Stredná špecifická tepelná kapacita oleja je  $2,51 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Za predpokladu, že nie sú tepelné straty vypočítajte:

*chyba 20 °C*

a) zmenu entropie oleja,

b) celkovú zmenu entropie ako výsledok procesu výmeny tepla.

Určte, či proces je vratný.

$$(\Delta S_0 = -1407,09 \text{ kJ/K}, \quad \Delta S = 360,67 \text{ kJ/K}, \quad \text{teda} \quad \Delta S > 0)$$